

AN 2000:317204 CAPLUS
 DN 132:341249
 ED Entered STN: 16 May 2000
 TI Heat development photosensitive material
 IN Muramatsu, Yasuhiko
 PA Konica Co., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 40 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM G03C001-498
 CC 74-7 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2000137307	A2	20000516	JP 1998-310250	19981030
JP 1998-310250		19981030		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000137307	ICM	G03C001-498

OS MARPAT 132:341249
 AB The title photosensitive material contains an organic Ag salt, photosensitive Ag halide grains, and a reducing agent on a support and is formed by adding an epoxy compound and an acid anhydride. The material shows high film strength and storage stability and provides high contrast black-and-white images even after storage for a long time of period.
 ST heat developable photog material epoxy compd; acid anhydride photothermog material; org silver salt reducing agent photothermog
 IT Photothermographic copying

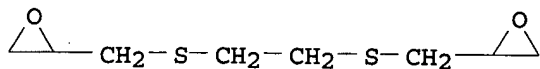
(heat-developable photog. material containing organic silver salt, silver halide, reducing agent, epoxy compd, and acid anhydride)

IT 85-42-7 85-44-9, 1,3-Isobenzofurandione 108-30-5, uses 108-31-6, 2,5-Furandione, uses 716-39-2, Naphtho[2,3-c]furan-1,3-dione 1732-96-3
 2224-15-9 3101-60-8 3126-63-4 3543-39-3 3568-29-4 4037-32-5
 4206-61-5 5763-49-5 13236-02-7 19438-59-6 19438-61-0 26141-88-8
 27550-59-0 27878-56-4 54140-67-9 86630-59-3 92243-48-6
 98081-22-2 103296-84-0 138652-14-9 233607-84-6 268226-67-1
 268226-68-2

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(heat-developable photog. material containing organic silver salt, silver halide, reducing agent, epoxy compd, and acid anhydride)

RN 103296-84-0 REGISTRY
ED Entered STN: 19 Jul 1986
CN Oxirane, 2,2'-[1,2-ethanediylbis(thiomethylene)]bis- (9CI) (CA
INDEX NAME)
OTHER NAMES:
CN 1,2-Bis(glycidylthio)ethane
FS 3D CONCORD
MF C8 H14 O2 S2
CI COM
SR CA
LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT, USPATFULL



****PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT****

12 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
12 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 2000-395150

DERWENT-WEEK: 200047

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermally developable photosensitive material-
comprising a support which bears photosensitive silver
halide grains and a reducing agent and is formed with the
addition of an epoxy compound and an acid anhydride

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0310250 (October 30, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 2000137307 A</u>	May 16, 2000	N/A	040	G03C 001/498

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000137307A	N/A	1998JP-0310250	October 30, 1998

INT-CL (IPC): G03C001/498

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000137307A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Material comprises a support, bearing photosensitive Silver halide grains and reducing agent, and is formed with addition of epoxy compound and acid- anhydride.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) the thermally developable photosensitive material in which the epoxy compound is of formula EO-CH₂-X-R-X-CH₂-EO (I) and the acid-anhydride is of formula (II):

R = divalent connecting group of the alkylene group, which may have substituent(s); EO = ethylene oxide group; X = divalent connecting group; Z = group of atoms required to form a single ring or multiple rings; and

(2) thermally developable photosensitive materials which contain hydrazine derivatives.

USE - The materials are suitable for forming image, without utilizing wet process to avoid discharge of exhaust solutions, and to give the black and white image suitable for long storage.

ADVANTAGE - The material can be utilized with the exposure utilizing laser image setter or laser-imager to give clear black image of high resolution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMAL DEVELOP PHOTSENSITISER MATERIAL COMPRISE SUPPORT BEAR
PHOTSENSITISER SILVER HALIDE GRAIN REDUCE AGENT FORMING ADD EPOXY
COMPOUND ACID ANHYDRIDE

DERWENT-CLASS: E13 G06 P83

CPI-CODES: E07-A03B; E07-H; G06-C08; G06-F01A; G06-G01; G06-G18; G06-H03;

CHEMICAL-CODES:

PAT-NO: JP02000137307A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000137307 A
TITLE: HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL
PUBN-DATE: May 16, 2000

INVENTOR-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MURAMATSU, YASUHIKO N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
KONICA CORP N/A

APPL-NO: JP10310250
APPL-DATE: October 30, 1998

INT-CL (IPC): G03C001/498

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-developable photosensitive material superior in film strength and stability against time lapse and high in contrast during storage for a long period by adding an epoxy compound and an acid anhydride to a composition of an organicsilver salt and a photosensitive silver halide grains and a reducing agent to form the heatdevelopable photosensitive material on a support.

SOLUTION: The heat-developable photosensitive material is formed on the support by adding the epoxy compound and the acid anhydride to the composition containing the organic silver salt and the photosensitive silver halide grains and the reducing agent. The epoxy compound is represented by formula I and the acid anhydride is represented by formula II, and in formulae I and II, R is a divalent bonding group of an optionally substituted alkylene; X is a divalent bonding group; and Z is an atomic group necessary to form a monocyclic or polycyclic group. This material may contain a hydrazine derivative. It is superior in the film strength and low in fog even in the case of storing it in a thermostat and superior in high contrast performance by adding the hydrazine derivative to it.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-137307

(P2000-137307A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498 5 0 2	2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平10-310250

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 村松 靖彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB30 BB00

BB02 BB03 BB11 BB31 CB00

CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

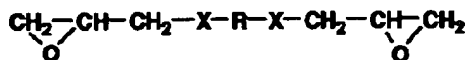
【課題】 膜強度及び経時安定性に優れ、長期間保存しても硬調性に優れる熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、エポキシ化合物及び酸無水物が添加されて形成された熱現像感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、エポキシ化合物及び酸無水物が添加されて形成されたことを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(1)



〔式中、Rは2価の連結基で置換基を有してもよいアルキレン基を、Xは2価の連結基を表す。〕

【化2】

一般式(2)



〔式中、Zは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。〕

【請求項3】 ヒドラジン誘導体を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は長期保存性に優れた、特に白黒画像を形成する熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを有する熱現像感光材料が知られている。

【0003】しかし、熱現像銀塩タイプの写真感光材料は、感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤等の画像形成要素が感光材料中に含有されることから、経時安定性が原理的に劣化しやすく、また膜強度が不十分という問題点を抱えている。

*【請求項2】 エポキシ化合物が下記一般式(1)で表され、酸無水物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【化1】

※【0004】又、印刷製版用としては硬調な画像を得られる感光材料が必要であり、その硬調化技術として米国特許第5,545,505号や同5,464,738号に記載されている様にヒドラジン誘導体を使用することが知られているが、これらの硬調化剤を用いた熱現像感光材料では長期間保存した場合に、軟調化が著しく起こり問題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、膜強度及び経時安定性に優れ、長期間保存しても硬調性に優れた熱現像感光材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を有し、エポキシ化合物及び酸無水物が添加されて形成された熱現像感光材料、エポキシ化合物が前記一般式(1)で表され、酸無水物が前記一般式(2)で表され、及びヒドラジン誘導体を有すること、によって達成される。

【0007】以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】本発明に用いられるエポキシ化合物はエポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1~10個程度、好ましくは2~4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量Mnの特に好ましい範囲は2000~20000程度である。

【0009】本発明に用いられるエポキシ化合物としては前記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0010】一般式(1)において、Rで表されるアルキレン基の置換基は、ハロゲン原子、水酸基、ヒドロキシアルキル基又はアミノ基から選ばれる基であることが好ましい。またRで表される連結基中にアミド連結部分、エーテル連結部分、チオエーテル連結部分を有して

3

4

いることが好ましい。Xで表される2価の連結基としては $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NR}'-$ が好ましい。ここで R' は1価の連結基であり、電子吸引基であることが好ましい。

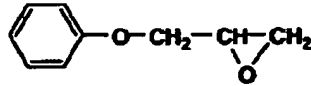
*物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】

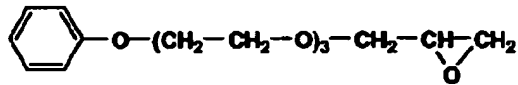
【化3】

【0011】以下に、本発明に用いられるエポキシ化合*

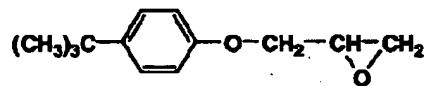
1-1



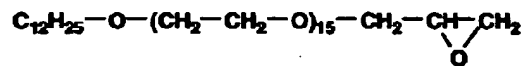
1-2



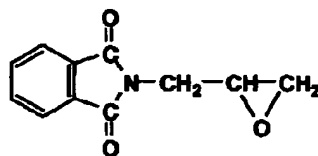
1-3



1-4



1-5

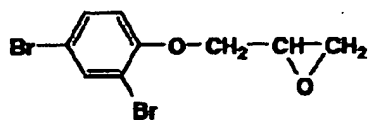


【0013】

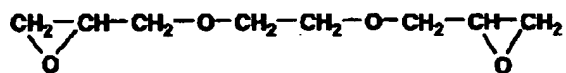
※ ※【化4】

5

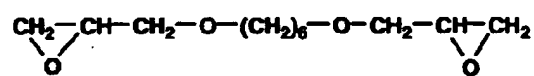
1-6



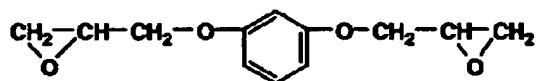
1-7



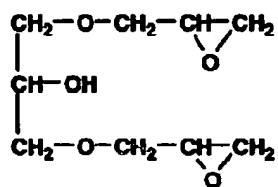
1-8



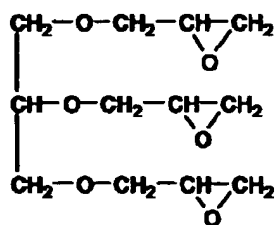
1-9

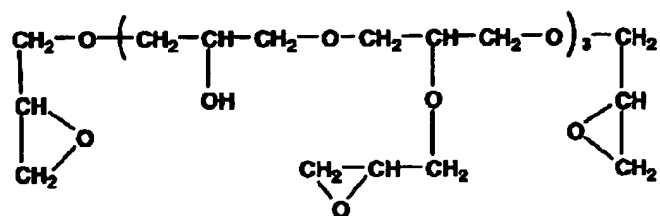


1-10

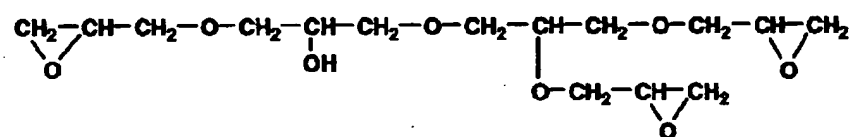


1-11

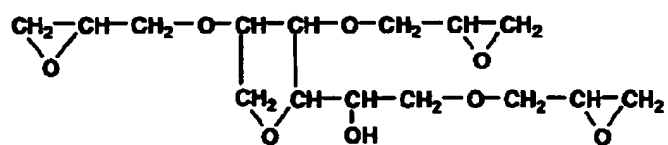


1-12⁷

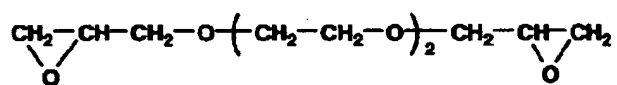
1-13



1-14

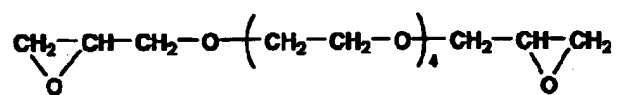


1-15

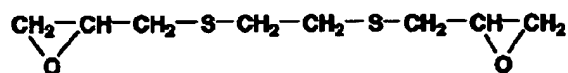


【0015】

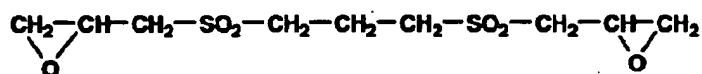
* * 【化6】

1-16⁹

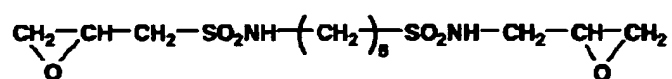
1-17



1-18

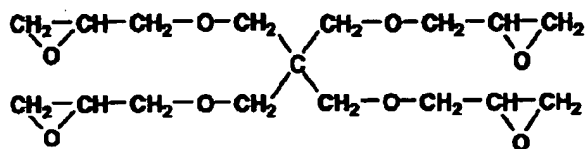


1-19

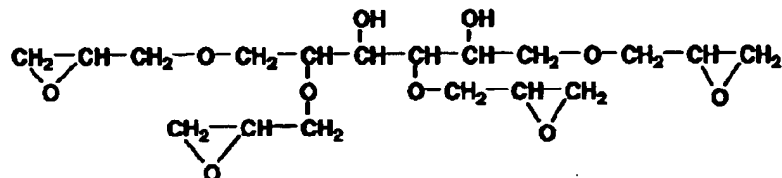


【0016】

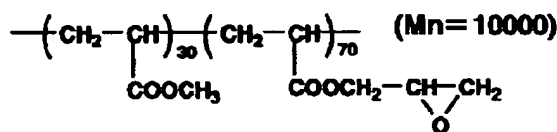
* * 【化7】

11
1-20

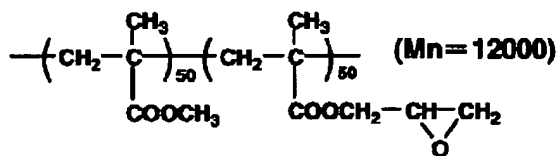
1-21



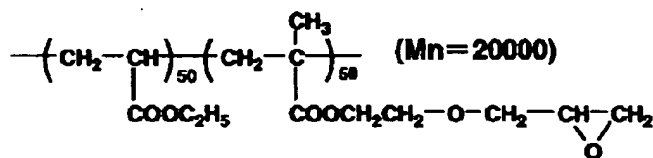
1-22



1-23



1-24



【0017】これらのエポキシ化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

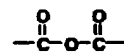
【0018】本発明においてエポキシ化合物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。又、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。尚、両面に感光層が存在するタイプの感材ではいずれの層であってもよい。

【0019】本発明に用いられる酸無水物は下記の構造式で示される酸無水基を少なくとも1個有する化合物で*50

*ある。

【0020】

【化8】



【0021】本発明に用いられる酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はないが、前記一般式(2)で表される化合物が好ましい。

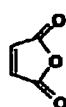
【0022】一般式(2)において、Zは単環又は多環系を形成するのに必要な原子群を表す。これらの環系は未置換であっても良く、置換されていても良い。置換基の例には、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、

オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキ *

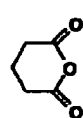
2-1



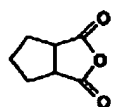
2-2



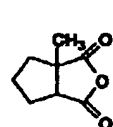
2-3



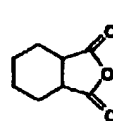
2-4



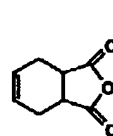
2-5



2-6



2-7



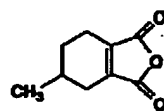
*シ、ベンゾキシ)、カルボキシ基、シアノ基、スルホ基、及びアミノ基が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子を含まないものが好ましい。

【0023】以下に、酸無水物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

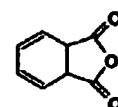
【0024】

【化9】

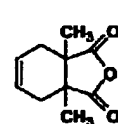
2-8



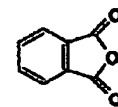
2-9



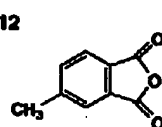
2-10



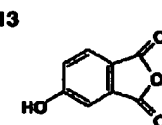
2-11



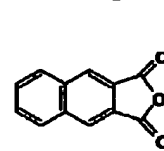
2-12



2-13

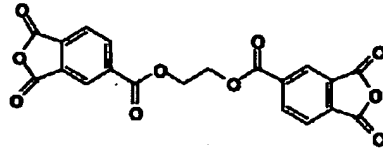


2-14

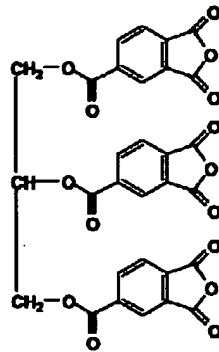


【0025】

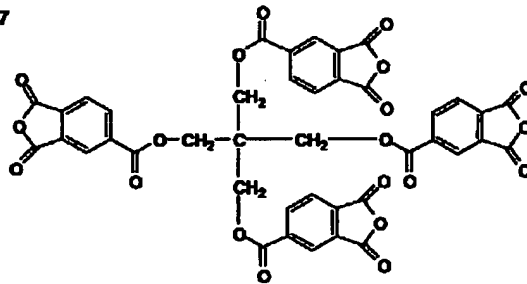
※ ※【化10】

15
2-15

2-16



2-17



【0026】これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。

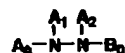
【0027】本発明において酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。なかでも、本発明のエポキシ化合物と同じ層に添加することが好ましい。また、併せて支持体の感光層と反対側の任意の層に添加することができる。なお、両面に感光層が存在するタイプの感材ではいずれの層であってもよい。

【0028】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が好ましい。

【0029】

【化11】

一般式〔H〕



*【0030】〔式中、 A_0 はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 B_0 はブロッキング基を表し、 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキサリル基を表す。ここで、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表し、 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。〕一般式〔H〕において、 A_0 で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであり、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミ

ノ基、ウレイド基等)で置換されていてもよい。

【0031】一般式〔H〕において、 A_0 で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 A_0 で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられ、 A_0 で表される $-G_0-D_0$ 基において、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す。 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D_0 としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0032】 A_0 として特に好ましいものはアリール基及び複素環基であり、 A_0 の芳香族基及び複素環基は置換基を有していてもよく、特に好ましい基としては、 $pK_a7\sim11$ の酸性基を有する置換基で具体的にはスルホンアミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基等が挙げられる。

【0033】又、一般式〔H〕において、 A_0 は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては写真的に不活性であるアルキル基、アルケニ

ル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

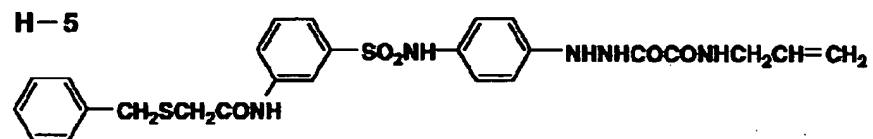
【0034】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

【0035】一般式〔H〕において、 B_0 はブロッキング基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ 基であり、 G_0 は $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基、 $-CS-$ 基、 $-C(=NG_1D_1)-$ 基、 $-SO-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-P(O)(G_1D_1)-$ 基を表す、好ましい G_0 としては $-CO-$ 基、 $-COCO-$ 基で特に好ましくは $-COCO-$ 基が挙げられ、 G_1 は単なる結合手、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基又は $-N(D_1)-$ 基を表し、 D_1 は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の D_1 が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。 D_0 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D_0 としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられ、更に好ましくはフッ素で置換されたアルキル基及びアミノ基である。 A_1 、 A_2 はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等)、又はオキザリル基(エトキザリル基等)を表す。

【0036】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

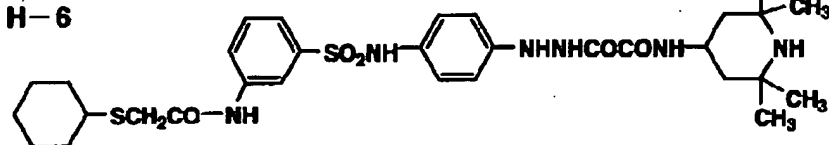
【0037】

【化12】



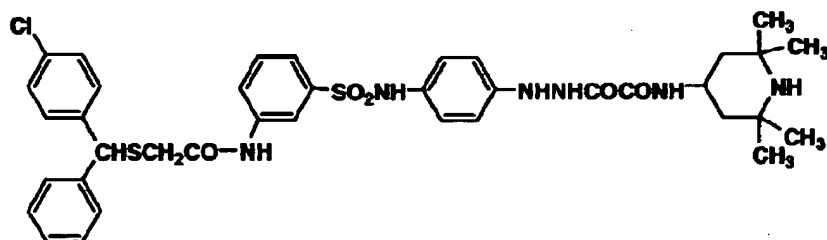
21

H-6

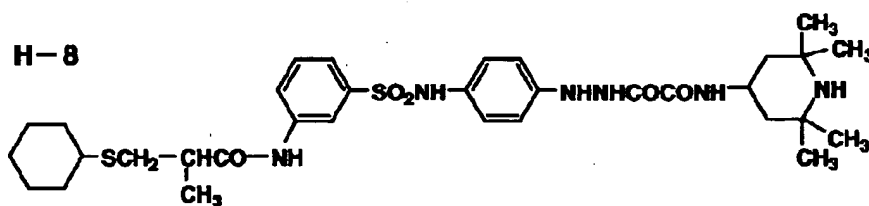


22

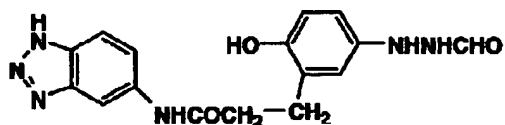
H-7



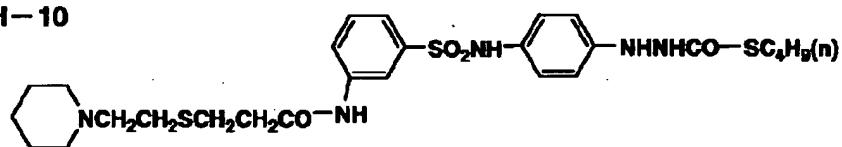
H-8



H-9



H-10



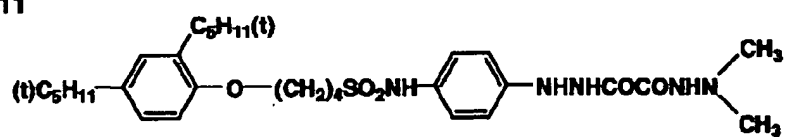
【0039】

* * 【化14】

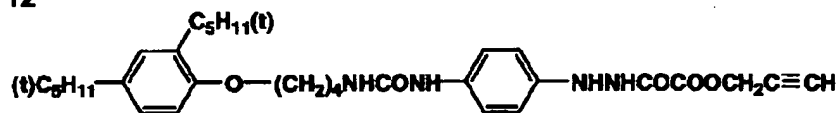
23

24

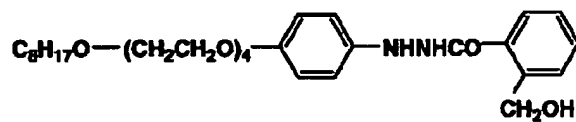
H-11



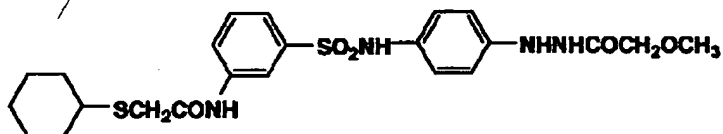
H-12



H-13



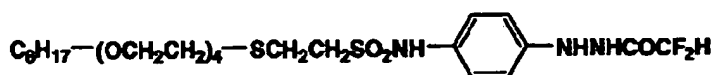
H-14



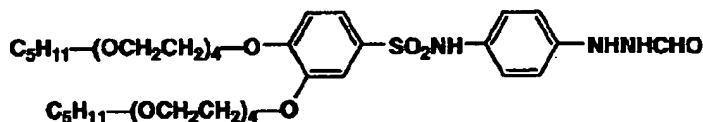
【0040】

* * 【化15】

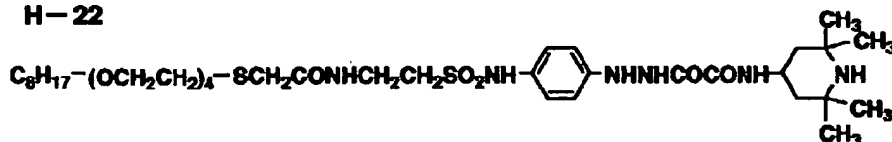
H-20



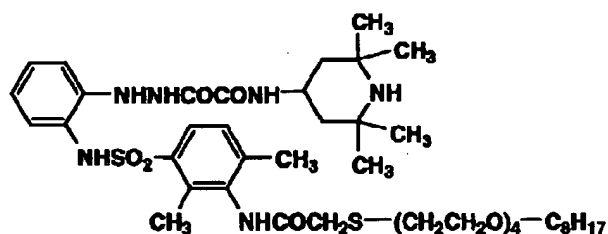
H-21



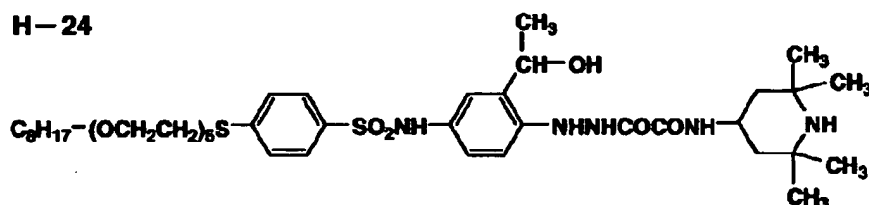
H-22



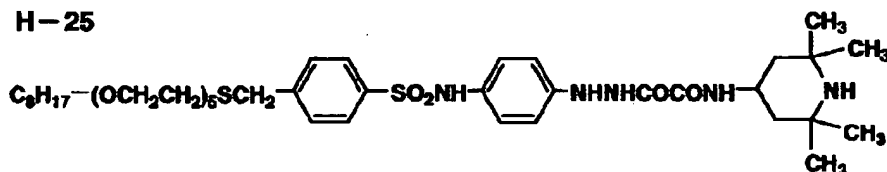
H-23



H-24



H-25



【0042】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号報カラム11~カラム20に記載の化合物H-1~H-29、同5,464,738号報カラム9~カラム11に記載の化合物1~12である。

【0043】これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0044】ヒドラジン誘導体の添加層は、ハロゲン化銀乳剤を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は1~50

40*様ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} モル~ 10^{-1} モル程度、特に 10^{-5} モル~ 10^{-2} モルの範囲が好ましい。

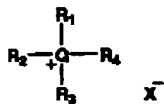
【0045】また本発明の熱現像感光材料には、米国特許第5,545,505号に記載のヒドロキシルアミン化合物、アルカノールアミン化合物やフタル酸アンモニウム化合物、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸化合物、同5,558,983号に記載のN-アシル-ヒドラジン化合物、同5,545,515号に記載のアクリロニトリロ化合物、同5,937,449号に記載のベンズヒドロールやジフェニルフォスフィンや

ジアルキルピペリジンやアルキル-β-ケトエステルなどの水素原子ドナー化合物、などの硬調化促進剤を添加することが好ましい。その中でも下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物及び一般式(Na)で表されるアミノ化合物が好ましく用いられる。

【0046】

【化17】

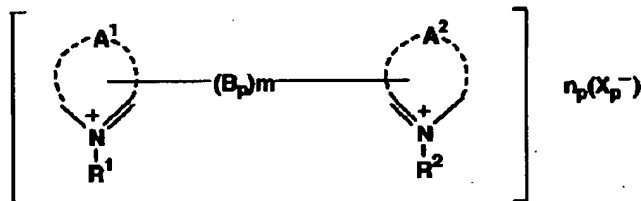
一般式(P)



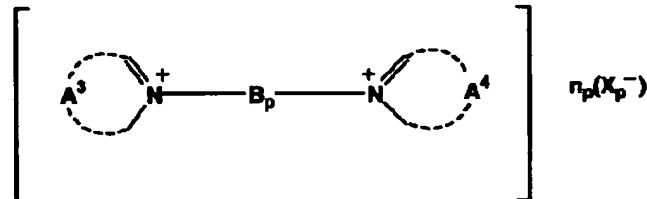
【0047】(式中、Qは窒素原子又は磷原子を表し、R1、R2、R3及びR4は各々、水素原子又は置換基を表し、X⁻はアニオンを表す。尚、R1~R4は互いに連結して環を形成してもよい。)

一般式(P)において、R1~R4で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ヒリジニル基、フリル基、*

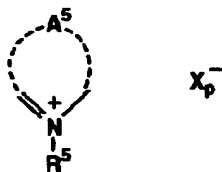
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



*チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0048】R1~R4が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ヒリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0049】R1~R4で表される基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

【0050】R1、R2、R3及びR4としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0051】X⁻が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0052】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

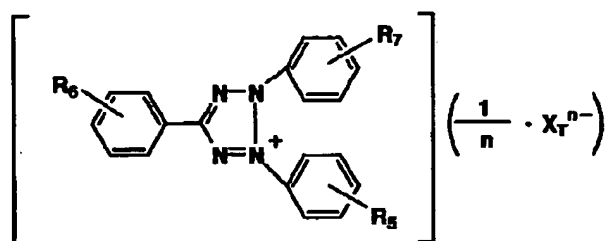
【0053】

【化18】

【0054】式中、A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0055】B_pは2価の連結基を表し、mは0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリー

一般式〔T〕



【0060】上記一般式〔T〕で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基R₅、R₆、R₇は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値(σ_P)が負のものが好ましい。

【0061】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基(σ_P=-0.17以下何れもσ_P値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、n-プロピル基(-0.13)、iso-プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、n-ブチル基(-0.16)、iso-ブチル基(-0.20)、n-ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロ

*-、-S-、-CO-、-N(R⁶)- (R⁶はアルキル基、アリール基、水素原子を表す)を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。B_pとして好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0056】R¹、R²及びR⁵は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、R¹及びR²は同一でも異っていてもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0057】R¹、R²及びR⁵の好ましい例は、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0058】X_p⁻は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。n_pは分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合にはn_pは0である。

【0059】

【化19】

※キシル基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらは何れも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

【0062】nは1或いは2を表し、X_rⁿ⁻で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的にはp-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂

脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

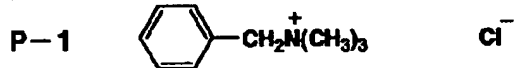
【0065】

【化21】

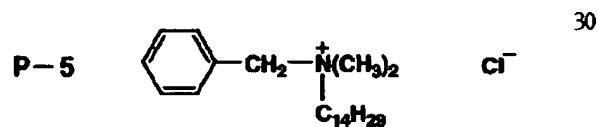
【0063】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

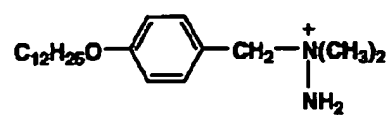
【0064】

【化20】



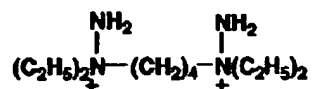
10



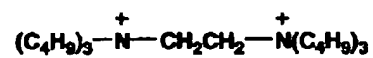
35
P-6 Cl^-

36

P-7

 2Cl^-

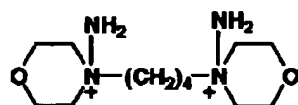
P-8

 2SO_4^-

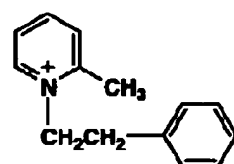
P-9

 2Cl^-

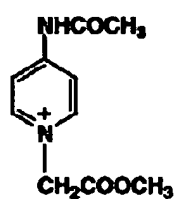
P-10

 2Br^-

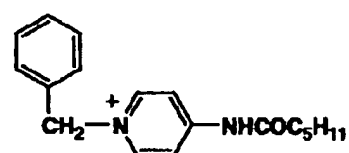
P-11

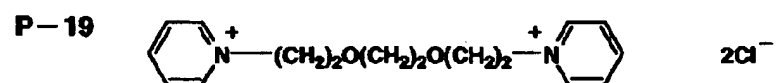
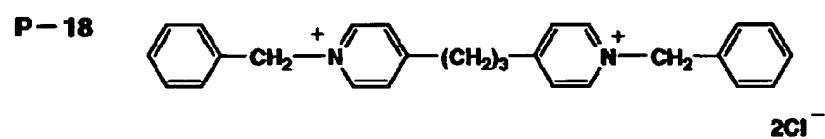
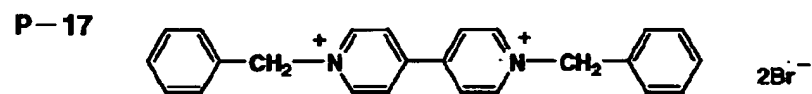
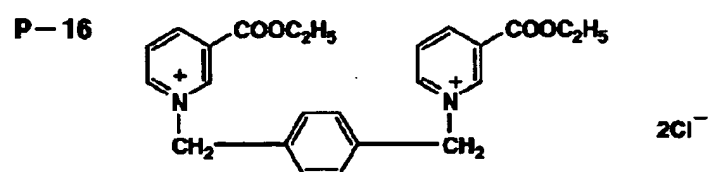
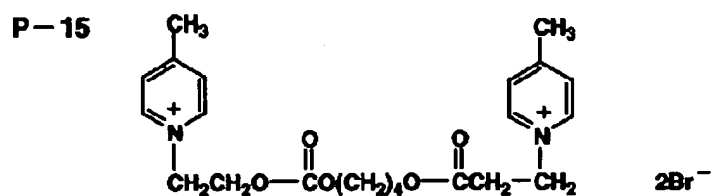
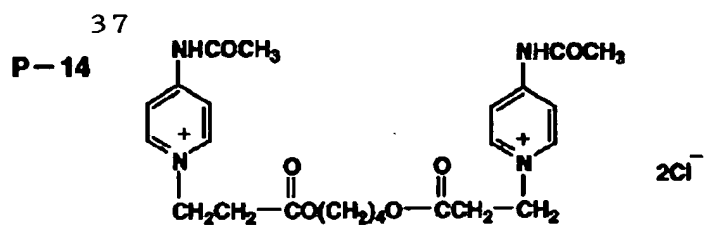
 Br^-

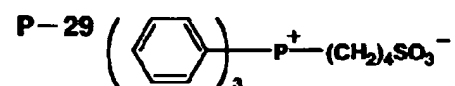
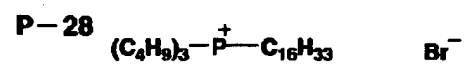
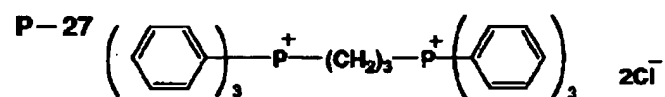
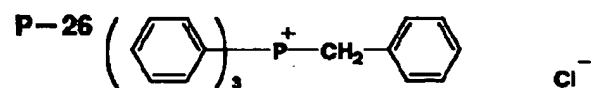
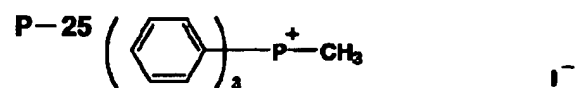
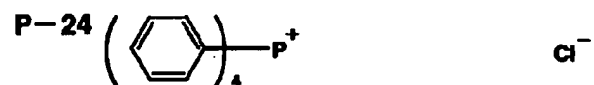
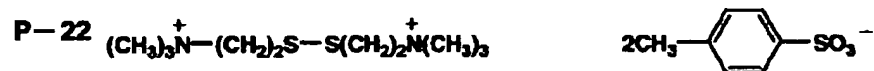
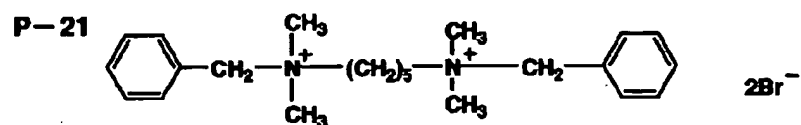
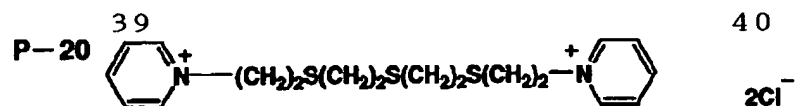
P-12

 Cl^-

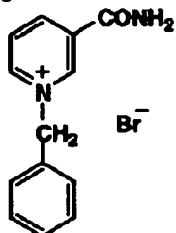
P-13

 Br^-

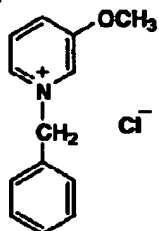




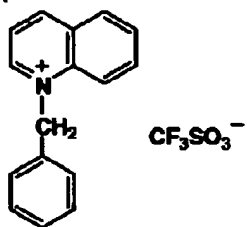
41
P-30



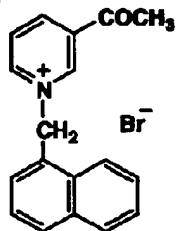
P-32



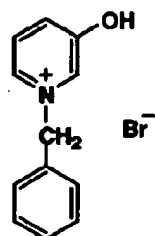
P-34



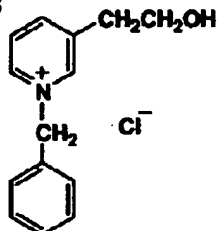
P-36



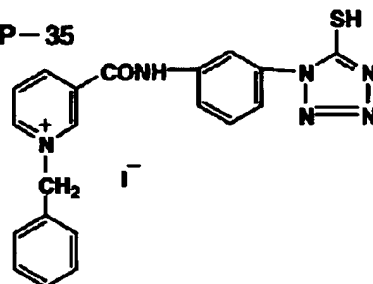
P-31



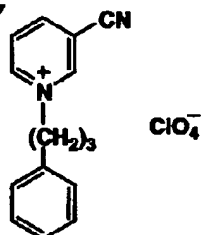
P-33



P-35



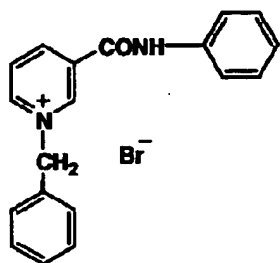
P-37



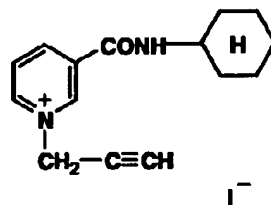
(23)

特開2000-137307

43
P-38

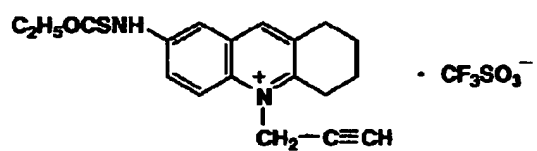


P-39

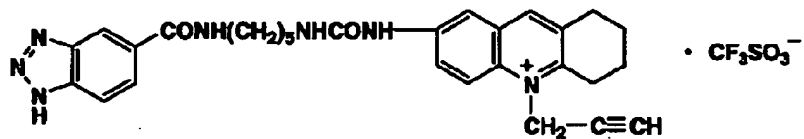


44

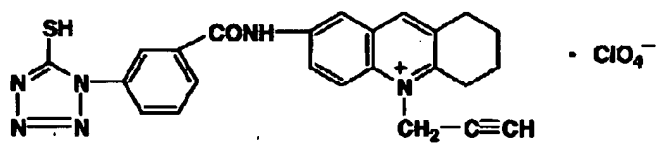
P-40



P-41



P-42

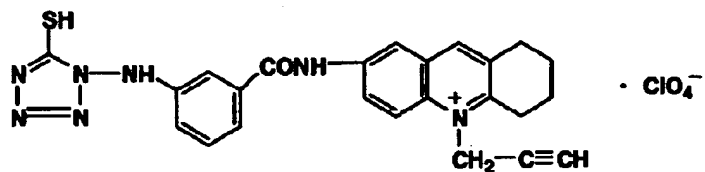


【0070】

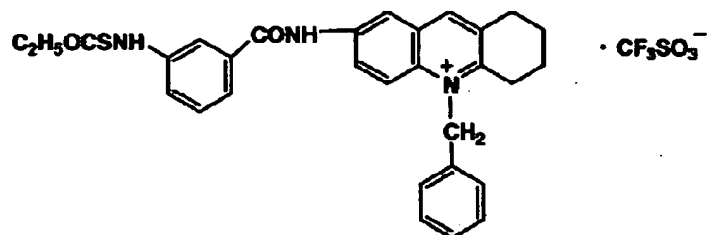
* * 【化26】

45
P-43

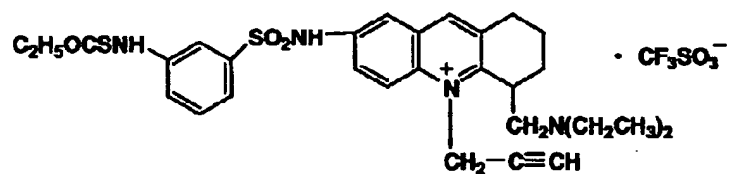
46



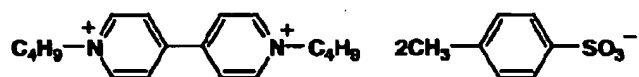
P-44



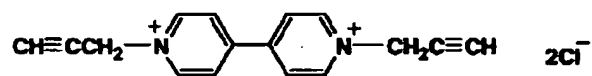
P-45

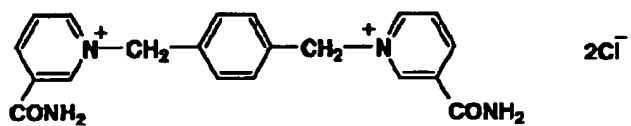


P-46

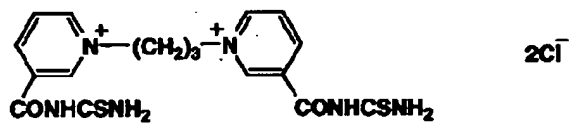


P-47

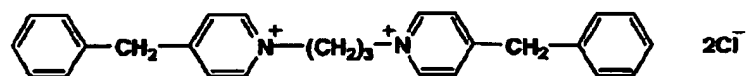




P-49



P-50

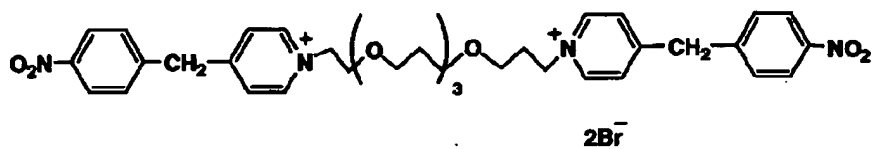


P-51

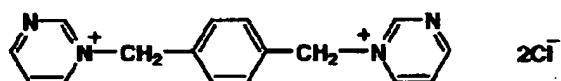
 2Cl^-

49
P-52

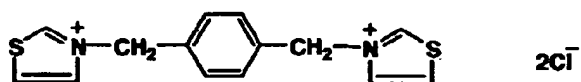
50



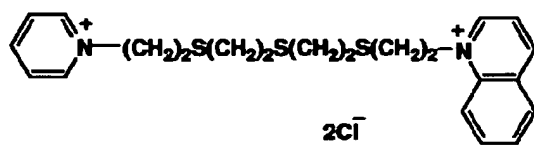
P-53



P-54



P-55

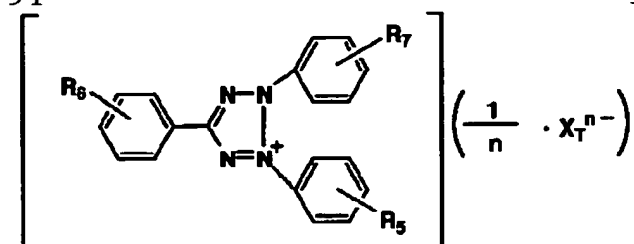


【0073】

* * 【化29】

51

52



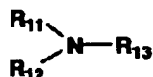
化合物 No.	R ₅	R ₆	R ₇	X _T ⁿ⁻
T-1	H	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-2	p-CH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-3	p-CH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-4	H	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-5	p-OCH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-6	p-OCH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-7	p-OCH ₃	H	p-OCH ₃	Cl ⁻
T-8	m-C ₂ H ₅	H	m-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-9	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-10	p-C ₃ H ₇	H	p-C ₃ H ₇	Cl ⁻
T-11	p-isoC ₃ H ₇	H	p-isoC ₃ H ₇	Cl ⁻
T-12	p-OC ₂ H ₅	H	p-OC ₂ H ₅	Cl ⁻
T-13	p-OCH ₃	H	p-isoC ₃ H ₇	Cl ⁻
T-14	H	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-15	p-nC ₁₂ H ₂₅	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-16	H	p-NH ₂	H	Cl ⁻
T-17	p-NH ₂	H	H	Cl ⁻
T-18	p-CH ₃	H	p-CH ₃	ClO ₄ ⁻

【0074】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0075】

【化30】

一般式〔Na〕



40* 【0076】一般式〔Na〕において、R₁₁、R₁₂及び

R₁₃は各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換アリール基、又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。R₁₁、R₁₂及びR₁₃で環を形成してもよい。特に好ましくは脂肪族の3級アミン化合物である。これらの化合物は分子中に耐拡散性基又はハロゲン化銀吸着基を有するものが好ましい。耐拡散性を有するためには分子量100以上の化合物が好ましく、さらに好ましくは分子量300以上であり、前記一般式〔H〕におけるAにおける耐拡散基と同義のものが挙げられる。ま

* 50

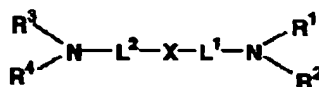
た、好ましい吸着基としては複素環、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、チオウレア基等が挙げられる。

【0077】一般式〔Na〕で表される造核促進剤より*
一般式〔Na2〕

*更に好ましい造核促進剤として下記一般式〔Na2〕で表される化合物が挙げられる。

【0078】

【化31】



【0079】一般式〔Na2〕において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基又は飽和若しくは不飽和のヘテロ環を表す。これらは互いに連結して環を形成することができる。又、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 が同時に水素原子であることはない。XはS、Se又はTe原子を表す。 L^1 及び L^2 は各々2価の連結基を表す。具体的には以下に示す基又はその組み合わせ及びそれらに適当な置換基（例えばアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アシルアミノ基、スルホンアミド基等）を有する基が挙げられる。

【0080】 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C_2H$ ※

10※ $-$ 、ピリジンジイル、 $-N(Z_1)-$ （ Z_1 は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-CH_2N-$ 。

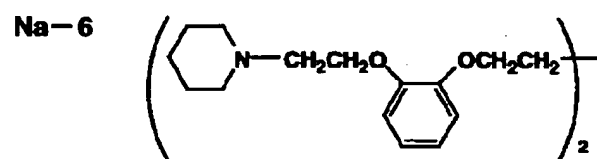
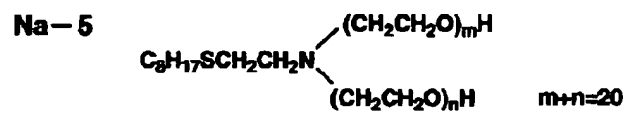
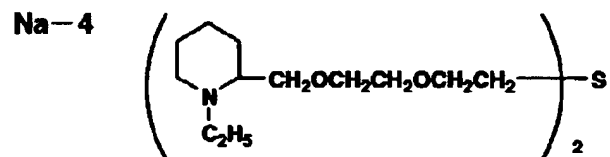
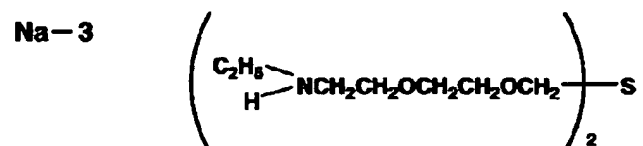
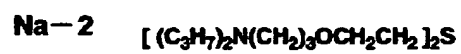
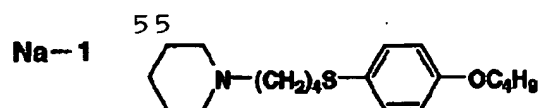
【0081】又、 L^1 又は L^2 で表される連結基は、該連結基中に少なくとも1つ以上の以下の構造を含むことが好ましい。

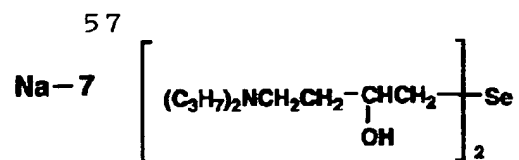
【0082】 $-[CH_2CH_2O]-$ 、 $-[C(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OC(CH_3)HCH_2O]-$ 、 $-[OCH_2C(OH)HCH_2]-$ 。

【0083】以下に一般式〔Na〕又は〔Na2〕で表される造核促進剤の具体例を挙げる。

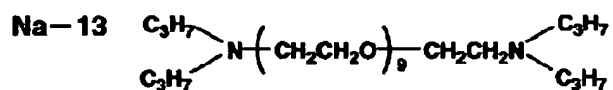
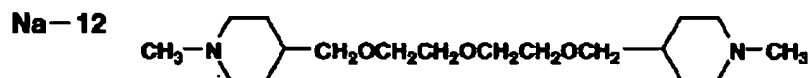
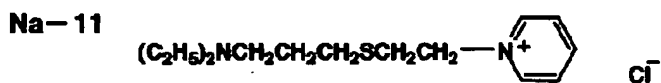
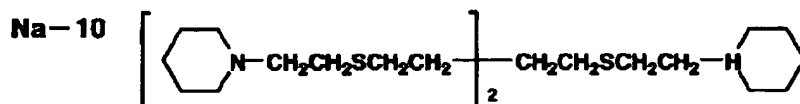
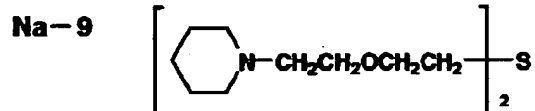
【0084】

【化32】





Na-8

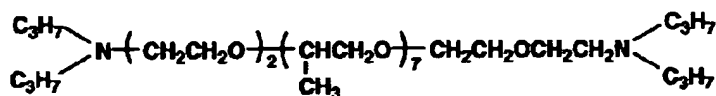


59
Na-14

60



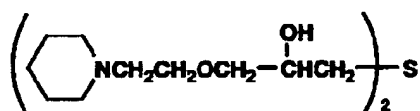
Na-15



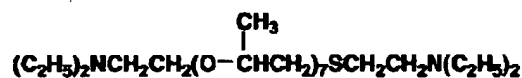
Na-16



Na-17



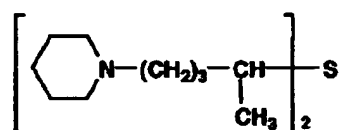
Na-18



Na-19



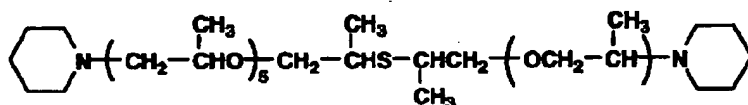
Na-20



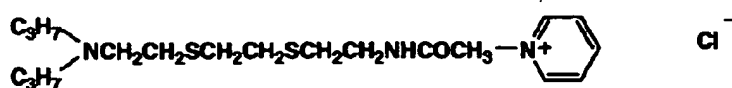
【0087】

* * 【化35】

Na-21



Na-22



【0088】これら4級オニウム化合物及びアミノ化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8} \sim 1$ モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルで※ある。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0089】4級オニウム化合物及びアミノ化合物は、

単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。また感光材料の構成層中のいかなる層に添加してもよいが、好ましくは感光層を有する側の構成層の少なくとも1層、更には感光層及び/又はその隣接層に添加する。【0090】本発明の熱現像感光材料は80~140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わない。そのため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。

【0091】ハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.1μm以下、より好ましくは0.01μm~0.1μm、特に0.02μm~0.08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常品である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常品でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40以下をいう。更に好ましくは30以下であり、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0092】単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0093】またもう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとして垂直方向の厚みhμmした場合のアスペクト比=r/hが3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01μm~0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明においてこれらの平板状粒子を用いた場合、さらに画像の鮮鋭性も向上する。

【0094】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (P

aul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikan et al著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75~30重量%の量で含有することが好ましい。

【0095】本発明に用いられるハロゲン化銀には、照度不軌改良や改良調整のために、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} モルが適当であり、好ましくは 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} モルである。

【0096】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0097】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。

【0098】有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピ

ル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等);アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩;サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩;及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はペヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀である。

【0099】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合、逆混合、同時混合、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ペヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0100】本発明においては有機銀塩は平均粒径が2 μm 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.05 μm ~1.5 μm 、特に0.05 μm ~1.0 μm が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1~30である。また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒子が全有機銀の60%以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(ARと略す)が3以上のものをいう。

【0101】 $AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$
有機銀をこれらの形状にするためには、前記有機銀結晶をバインダーや界面活性剤などとボールミルなどで分散粉砕することで得られる。この範囲にすることで濃度が高く、かつ画像保存性に優れた感光材料が得られる。

【0102】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1 m^2 当たり0.5 g以上2.2 g以下であるこ

とが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の間である。

【0103】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されている。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り 1×10^{-2} ~10モル、特に 1×10^{-2} ~1.5モルである。

【0104】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンブ、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。親水性でも疎水性でもよいが、本発明においては、熱現像後のカブリを低減させるために、疎水性透明バインダーを使用することが好ましい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0105】疎水性バインダーを使用するには、その溶媒として有機溶媒が用いられる、好ましい有機溶媒としては、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等)、ハロゲン化溶媒(塩化メチレン、クロロホルム等)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。

【0106】また感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光性層の外側に非感光性層を有することができる。これらの非感光性層に用いられるバインダーは感光性層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0107】本発明においては、熱現像の速度を速めるために感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0108】本発明においては、感光性層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 30\%$ 含有することが好ましい。また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマツト剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 40\%$ 含有することが好ましい。また用いられるマツト剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0109】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層を通過する光の量又は波長分布を制御するために感性層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成しても良いし、感光層に染料又は顔料を含ませても良い。

【0110】また必要に応じてResearch Disclosure第17029号に開示されている様な色調剤を含有させてもよい。更に現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。また本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。

【0111】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。

【0112】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下SPSと略す）の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $70 \sim 180 \mu\text{m}$ である。

【0113】また前記のプラスチックを熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。

【0114】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。

【0115】本発明の感光材料を露光する方法に特に制限はない。例えばタングステンランプ、水銀ランプ、レーザー光源、CRT光源、キセノンランプ、ヨードランプなどを用いることができる。

【0116】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0117】実施例1

（乳剤Aの調製）水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度 35°C 、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ 塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で添加した後、pH8.7、pAg6.5にして還元増感を行った。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ $0.06 \mu\text{m}$ 、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

【0118】（ベヘン酸Na溶液の調製）945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを 90°C で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、 55°C に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0119】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤の調製）上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外ろ過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ $0.8 \mu\text{m}$ 、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0120】（感光性乳剤の調製）できあがったプレフォーム乳剤にポリビニルブチラール（平均分子量3000）のメチルエチルケトン溶液（17wt%）544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、4000psiで分散させた。

【0121】（バック面側塗布）以下の組成のバック層

塗布液を、2軸延伸した厚さ175 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体の一方の面に、押し出しコーターでウェット膜厚30 μ mになるように塗布し、60℃3*

*分で乾燥した。
【0122】

バック層塗布液：

セルロースセルロースアセテートブチレート

(10%メチルエチルケトン溶液)

 15 m l/m^2

染料-B

7 mg/m²

染料-C

7 mg/m²

マツト剤：単分散度15%平均粒子サイズ8 μ m単分散シリカ

 30 mg/m^2

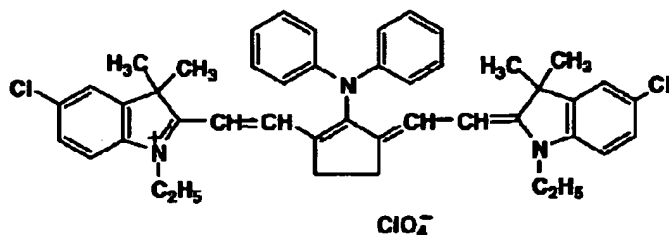
フッ素系界面活性剤

 10 mg/m^2
$$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NO}_2\text{SC}_7\text{F}_{15}$$

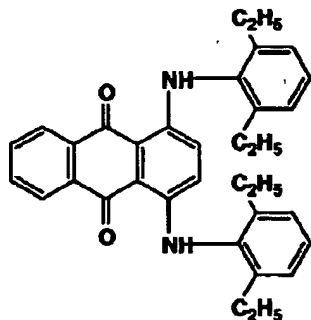
【0123】

※ ※【化36】

染料-B



染料-C



【0124】(感光層面塗布)以下の組成の感光層塗布液1とその上に保護層塗布液1を、バック面の反対側に、押し出しコーターで重層塗布した。その際、塗布銀★40 ★量が2.4 g/m²になる様に調整して塗布した。その後、65℃で10分乾燥を行った。

【0125】

感光層塗布液 1 :

プレフォーム乳剤

240 g

増感色素-1 (0.1%メタノール溶液)

1. 7 ml

ピリジニウムプロミドペルプロミド（6%メタノール溶液）

3 m l

臭化カルシウム（0.1%メタノール溶液）

1. 7 ml

2-4-クロロベンゾイル安息香酸（12%メタノール溶液）

9. 2ml

2-メルカプトベンズイミダゾール（1%メタノール溶液）

1 1 m l

トリブロモメチルスルホピリジン（5%メタノール溶液）

17 ml

現像剤-1 (20%メタノール溶液)

29. 5 ml

(36)

特開2000-137307

69

70

フタラジン

0.6g

4-メチルフタル酸

0.25g

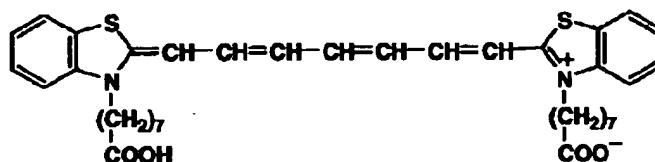
テトラクロロフタル酸

0.2g

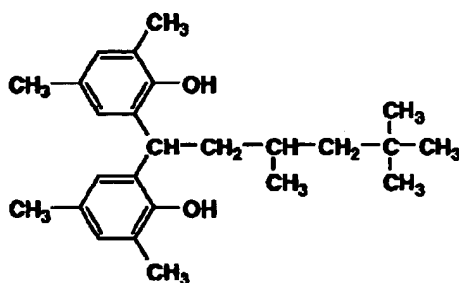
【0126】

* * 【化37】

増感色素-1



現像剤-1



【0127】

表面保護層塗布液1:

アセトン	5ml/m ²
メチルエチルケトン	21ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3g/m ²
メタノール	7ml/m ²
フタラジン	250mg/m ²
エポキシ化合物	表1に示す
酸無水物	表1に示す
マツト剤: 単分散度10%、平均粒子サイズ4μmの	
ポリメチルメタクリレート	200mg/m ²
フッ素系界面活性剤: C ₁₂ F ₂₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ C ₁₂ F ₂₅	10mg/m ²

このように作製した試料を23℃、50%RHで3日間 ※【0128】《膜強度の評価》試料を23℃、50%RH
 保存した後に、以下の評価を行った。 ※50 Hの条件で2時間調湿した後、半径0.25mmのサフ

アイヤボールを先端に有する針を試料の感光層面に圧着し、毎秒5mmの速度で表面上を平行移動させながら0～200g重の範囲で針にかかる荷重を連続的に変化させ、試料面に損傷が生じ始める荷重を測定することで評価した。

【0129】《経時カブリの評価》未露光の試料を半径20cmの円筒径のヒートドラムを有する自動現像機を用いて110℃、15秒で熱現像処理した。その際、現*

*像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた試料の濃度を測定して評価した。さらに経時代用評価として50℃、50%RHのサーモ機に3日間保存した後、同様の評価を行った。

【0130】結果を表1に示す。

【0131】

【表1】

No.	感光化合物		酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性(未露光部濃度)		備考
	化合物	添加量(mol/m ²)	化合物	添加量(mol/m ²)		サーモ投入前	サーモ投入後	
1	—	—	—	—	35	0.23	0.92	比較
2	—	—	2-15	1×10 ⁻⁴	43	0.18	0.88	比較
3	1-7	1×10 ⁻⁴	—	—	32	0.15	0.85	比較
4	1-7	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻⁴	114	0.10	0.13	本発明
5	1-7	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	108	0.09	0.11	本発明
6	1-7	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	121	0.11	0.13	本発明
7	1-10	1×10 ⁻⁴	2-13	1×10 ⁻⁴	106	0.08	0.10	本発明
8	1-10	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻⁴	134	0.11	0.13	本発明
9	1-11	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻⁴	129	0.10	0.12	本発明
10	1-11	1×10 ⁻⁴	2-16	1×10 ⁻³	140	0.09	0.11	本発明
11	1-11	1×10 ⁻³	2-17	1×10 ⁻³	155	0.11	0.13	本発明
12	1-2	1×10 ⁻³	2-2	1×10 ⁻⁴	142	0.08	0.10	本発明
13	1-18	1×10 ⁻³	2-14	1×10 ⁻³	153	0.11	0.13	本発明
14	1-21	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	137	0.09	0.11	本発明
15	1-22	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	128	0.11	0.13	本発明

【0132】本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ機で保存してもカブリが低いことがわかる。

【0133】実施例2

感光層側の感光層塗布液を感光層塗布液2に、また表面※

※保護層塗布液を表面保護層塗布液2にする以外は実施例1と同様にして試料を作製し評価した。

【0134】

感光層塗布液2：

プレフォーム乳剤	240g
増感色素-1 (0.1%メタノール溶液)	1.7ml
ビリジニウムプロミドベロプロミド (6%メタノール溶液)	3ml
臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液)	1.7ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液)	9.2ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液)	11ml
トリプロモメチルスルホビリジン (5%メタノール溶液)	17ml
現像剤-1 (20%メタノール溶液)	29.5ml
フタラジン	0.6g
エポキシ化合物	表2に示す
酸無水物	表2に示す
4-メチルフタル酸	0.25g
テトラクロロフタル酸	0.2g

表面保護層塗布液2：

アセトン	5ml/m ²
メチルエチルケトン	21ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3g/m ²
メタノール	7ml/m ²
フタラジン	250mg/m ²

(38)

特開2000-137307

73

74

マツト剤：単分散度10%、平均粒子サイズ4 μ mの

ポリメチルメタクリレート

200mg/m²フッ素系界面活性剤：C₁₂F₂₅(CH₂CH₂O)₁₀C₁₂F₂₅10mg/m²

結果を表2に示す。

*【表2】

【0135】

*

No.	エポキシ化合物		酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性(未露光部温度)		備考
	化合物	添加量(mol/m ²)	化合物	添加量(mol/m ²)		9-11投入前	9-11投入後	
1	—	—	—	—	27	0.23	0.92	比較
2	—	—	2-8	1×10 ⁻⁴	38	0.16	0.86	比較
3	1-10	1×10 ⁻⁴	—	—	29	0.13	0.79	比較
4	1-10	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	96	0.09	0.11	本発明
5	1-10	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	101	0.09	0.11	本発明
6	1-10	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻³	107	0.11	0.11	本発明
7	1-7	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻⁴	113	0.08	0.08	本発明
8	1-7	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	128	0.11	0.12	本発明
9	1-11	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	115	0.10	0.12	本発明
10	1-11	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	124	0.09	0.11	本発明
11	1-11	1×10 ⁻³	2-16	1×10 ⁻³	110	0.07	0.08	本発明
12	1-3	1×10 ⁻⁴	2-2	1×10 ⁻³	122	0.08	0.10	本発明
13	1-19	1×10 ⁻³	2-10	1×10 ⁻³	105	0.11	0.11	本発明
14	1-20	1×10 ⁻³	2-12	1×10 ⁻⁴	116	0.09	0.10	本発明
15	1-23	1×10 ⁻⁴	2-17	1×10 ⁻⁴	99	0.10	0.11	本発明

【0136】感光層にエポキシ化合物と酸無水物を添加して作製した本発明の感光材料は、実施例1と同様に良好な結果であることがわかる。

※感光層側の感光層塗布液を感光層塗布液3に、また表面保護層塗布液を表面保護層塗布液3にする以外は実施例1と同様にして試料を作製し評価した。

【0137】実施例3

※

【0138】

感光層塗布液3：

プレフォーム乳剤 240g
 増感色素-1 (0.1%メタノール溶液) 1.7ml
 ビリジニウムプロミドベロプロミド (6%メタノール溶液) 3ml
 臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液) 1.7ml
 2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液) 9.2ml
 2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液) 11ml
 トリプロモメチルスルホビリジン (5%メタノール溶液) 17ml
 現像剤-1 (20%メタノール溶液) 29.5ml
 フタラジン 0.6g
 酸無水物 表3に示す
 4-メチルフタル酸 0.25g
 テトラクロロフタル酸 0.2g

表面保護層塗布液3：

アセトン 5ml/m²
 メチルエチルケトン 21ml/m²
 セルロースアセテートブチレート 2.3g/m²
 メタノール 7ml/m²
 フタラジン 250mg/m²
 エポキシ化合物 表3に示す
 マツト剤：単分散度10%、平均粒子サイズ4 μ mの
 ポリメチルメタクリレート 200mg/m²

フッ素系界面活性剤: $C_{12}F_{25}(CH_2CH_2O)_{10}C_{12}F_{25}$ 10 mg/m²

結果を表3に示す。

*【表3】

【0139】

*

No.	15 化合物		酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性(未露光部濃度)		備考
	化合物	添加量(mol/m ²)	化合物	添加量(mol/m ²)		照射投入前	照射投入後	
1	—	—	—	—	35	0.23	0.92	比較
2	—	—	2-16	1×10^{-4}	38	0.21	0.91	比較
3	1-11	1×10^{-4}	—	—	29	0.18	0.87	比較
4	1-11	1×10^{-4}	2-16	1×10^{-4}	92	0.10	0.13	本発明
5	1-11	1×10^{-4}	2-15	1×10^{-4}	82	0.11	0.14	本発明
6	1-7	1×10^{-4}	2-8	1×10^{-4}	94	0.11	0.13	本発明
7	1-7	1×10^{-4}	2-13	1×10^{-4}	100	0.12	0.14	本発明
8	1-7	1×10^{-4}	2-16	1×10^{-4}	87	0.11	0.13	本発明
9	1-10	1×10^{-4}	2-16	1×10^{-4}	93	0.10	0.12	本発明
10	1-10	1×10^{-4}	2-8	1×10^{-3}	109	0.12	0.15	本発明
11	1-10	1×10^{-3}	2-11	1×10^{-3}	106	0.11	0.13	本発明
12	1-4	1×10^{-3}	2-11	1×10^{-4}	90	0.13	0.15	本発明
13	1-15	1×10^{-3}	2-4	1×10^{-3}	83	0.11	0.13	本発明
14	1-17	1×10^{-4}	2-5	1×10^{-4}	91	0.13	0.14	本発明
15	1-24	1×10^{-4}	2-6	1×10^{-4}	101	0.11	0.13	本発明

【0140】感光層に酸無水物、表面保護層にエポキシ化合物を添加して作製した本発明の感光材料は、実施例1と同様に良好な結果であることがわかる。

※感光層側の感光層塗布液を感光層塗布液4に、また表面保護層塗布液を表面保護層塗布液4にする以外は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0141】実施例4

※【0142】

感光層塗布液4:

アレフォーム乳剤	240 g
増感色素-1 (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
ビリジニウムプロミドペルプロミド (6%メタノール溶液)	3 ml
臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液)	1.7 ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液)	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液)	11 ml
トリプロモメチルスルホビリジン (5%メタノール溶液)	17 ml
現像剤-1 (20%メタノール溶液)	29.5 ml
ヒドラジン誘導体 H-14	0.75 g
4級オニウム化合物 P-50	0.5 g
アミン化合物 Na-14	1.0 g
フタラジン	0.6 g
4-メチルフタル酸	0.25 g
テトラクロロフタル酸	0.2 g

表面保護層塗布液4:

アセトン	5 ml/m ²
メチルエチルケトン	21 ml/m ²
セルロースアセテートブチレート	2.3 g/m ²
メタノール	7 ml/m ²
フタラジン	250 mg/m ²
エポキシ化合物	表4に示す
酸無水物	表4に示す
マット剤:	200 mg/m ²

単分散度10%、平均粒子サイズ4 μ mのポリメチルメタクリレート
フッ素系界面活性剤：C₁₂F₂₅(CH₂CH₂O)₁₀C₁₂F₂₅

10mg/m²

作製した試料について実施例1の評価に加え、下記の評価も行った。

【0143】《硬調性の評価》試料をイメージセッターの代替として、810nmの半導体レーザーを有する感光計でウェッジを介して露光した。そして半径20cmの円筒径のヒートドラムを有する自動現像機を用いて110℃、15秒で熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。さらに経時代用評価として50℃、50%RHの条件下で3*

*日間保存した後、同様の評価を行った。

【0144】ガンマは下記の式により算出した。

【0145】(濃度1.5-0.1)/[log(濃度1.5を与える露光量)-log(濃度0.1を与える露光量)]

結果を表4に示す。

【0146】

【表4】

No.	I&M化合物		酸無水物		膜強度 (g)	経時安定性(未露光部濃度)		硬調性(※77)		備考
	化合物	添加量 (mol/m ²)	化合物	添加量 (mol/m ²)		9-11投入前	9-11投入後	9-11投入前	9-11投入後	
1	-	-	-	-	33	0.25	1.15	8.8	3.5	比較
2	-	-	2-11	1×10 ⁻⁴	44	0.19	1.02	7.6	4.1	比較
3	1-7	1×10 ⁻⁴	-	-	31	0.17	0.99	9.9	4.0	比較
4	1-7	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	108	0.09	0.11	11.2	10.3	本発明
5	1-7	1×10 ⁻⁴	2-12	1×10 ⁻³	115	0.09	0.11	10.5	11.5	本発明
6	1-7	1×10 ⁻⁴	2-15	1×10 ⁻³	133	0.11	0.13	13.4	12.9	本発明
7	1-10	1×10 ⁻³	2-15	1×10 ⁻⁴	111	0.08	0.10	11.3	11.3	本発明
8	1-10	1×10 ⁻⁴	2-16	1×10 ⁻³	142	0.10	0.13	10.8	11.5	本発明
9	1-11	1×10 ⁻³	2-15	1×10 ⁻³	133	0.10	0.12	12.6	12.2	本発明
10	1-11	1×10 ⁻³	2-1	1×10 ⁻³	139	0.09	0.11	11.5	10.9	本発明
11	1-11	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	151	0.07	0.08	12.7	11.4	本発明
12	1-2	1×10 ⁻⁴	2-5	1×10 ⁻³	146	0.08	0.10	13.6	13.3	本発明
13	1-18	1×10 ⁻³	2-12	1×10 ⁻⁴	150	0.11	0.13	12.2	10.8	本発明
14	1-21	1×10 ⁻⁴	2-8	1×10 ⁻⁴	135	0.11	0.11	13.0	12.1	本発明
15	1-22	1×10 ⁻⁴	2-11	1×10 ⁻⁴	124	0.09	0.12	10.9	11.7	本発明

【0147】感光層にヒドラジン誘導体を添加して作製した本発明の感光材料は、膜強度に優れ、サーモ機で保存してもカブリが低く、かつ硬調性に優れていることがわかる。

※

30※【0148】

【発明の効果】本発明によれば、経時安定性及びに優れた熱現像感光材料が得られる。